

以腐朽木为碳源去除废水中硝酸盐氮的研究

孙雅丽¹, 张国臣², 阎中², 李秀金^{1*}, 王凯军²

(1. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:采用室内装置研究了腐朽木的碳源释放规律,并考察其作为碳源和反应介质的水解-反硝化生物反应器对污水中硝酸盐氮的去除效果。结果表明,腐朽木可有效地释放碳源物质,接种腐殖质组腐朽木释放 COD 和挥发性脂肪酸(VFA)总量分别是灭菌组的 2.3 倍和 5 倍;室温 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 30 mg/L , 水力停留时间为 12 h 时,水解-反硝化反应器可获得很好的反硝化效果,保持去除率 80% 以上稳定运行 46 d 后,出水硝酸盐氮逐步升高,运行过程中未发现亚硝氮累积。

关键词:反硝化;碳源;腐朽木;农业废弃物;生物膜载体

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-4494-05

Removing Nitrate-Nitrogen from Wastewater Using Rotten Wood as Carbon Source

SUN Ya-li¹, ZHANG Guo-chen², YAN Zhong², LI Xiu-jin¹, WANG Kai-jun²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this research, COD release of rotten wood was studied and rotten wood was investigated as the sole carbon source as well as biofilm carrier to remove nitrate from wastewater in up-flow laboratory reactor. The experimental results indicated that rotten wood could release carbon source continuously. COD released of rotten wood inoculated with humus was 2.3 times higher than that of sterilized rotten wood, and VFA was 5 times. The research of denitrification was carried out at $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 30 mg/L of initial $\text{NO}_3^- - \text{N}$ concentration and 12 h of hydraulic retention time. Nitrate removal efficiency was above 80%. A time-dependent decrease in nitrate removal efficiency was observed after 46 days of operation. The results showed that rotten wood could be used as an effective carbon source for denitrification.

Key words: denitrification; carbon source; rotten wood; agricultural waste; biofilm carrier

目前,水体硝酸盐污染已经引起广泛的关注。农业化肥的持续超高量和大面积使用,使得氮肥随农业退水进入水体,硝酸盐氮的面污染源加剧^[1~4],并成为水体质量最严重的潜在威胁。因此,如何去除硝酸盐氮污染已经成为国内外研究的重点^[5~7]。

从彻底消除硝酸盐污染和降低脱硝成本两方面看,生物反硝化方法都是目前实用的最好方法^[8~10]。但对于微污染的低浓度污水,碳源不足往往成为反硝化脱氮的限制因素。甲醇、乙醇和乙酸等小分子碳源物质容易被反硝化菌利用,但是经济成本过高,不宜规模化推广^[11]。农村地区普遍存在的纤维素类废弃物,如秸秆、腐朽木等,主要成分为糖类^[12],且其来源广泛,数量巨大,成本低廉。如果能将这些农业废弃物用作缓释反硝化碳源,有效地应用于异养反硝化脱氮处理,不仅能减轻和消除水体硝酸盐氮污染,而且对于开发农业废弃物的利用具有很好的实用价值。自 1988 年 Boussaid 等^[13]首次以纤维素作为碳源替代物质成功应用到地下水修复中开始,越来越多的研究者选用天然有机物,如麦

秸、棉花、报纸、锯末等^[10,14~18],作为碳源物质进行反硝化脱氮研究。本实验对几种农业废弃物进行比较,选择适宜物质做为碳源及反应介质进行反硝化脱氮研究,拟应用于设施农业退水的深度脱氮处理,控制设施农业氮肥面源污染,缓解水体富营养化的现状。

1 材料与方法

试验初期选择 3 种农村常见废弃物刨花、玉米芯、腐朽木为碳源物质,其中腐朽木取自香山,刨花、玉米芯取自京郊某农户。腐殖质中含有大量的纤维素降解菌和反硝化菌群,可作为碳源水解-反硝化试验接种物。接种用腐殖质取自北京香山落叶覆盖土壤。

1.1 碳源物质的选择

收稿日期:2009-07-24;修订日期:2009-11-03

基金项目:北京市自然科学基金项目(8072011);国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z345)

作者简介:孙雅丽(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理, E-mail: yali_sun99@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: xjli@mail.buct.edu.cn

适合为反硝化过程提供碳源的物质应可以持续稳定地释放碳源。COD 释放过快微生物不能完全利用会造成次生污染,释放过慢不能满足反硝化需求,因此应选择一种释放速率居中的物质作为本试验的目标碳源。试验中分别称 15 g 经过灭菌处理的腐朽木、刨花、玉米芯加入 3 个 500 mL 的三角瓶中,接种少量腐殖质,加 300 mL 水,密闭,每天更换三角瓶内的水并测定水中的 COD。最后选择溶出 COD 速率适中的物质为合适的碳源物质。

1.2 碳源溶出试验

分别称 15 g 未处理、经灭菌(120℃,105 MPa,30 min)和接种腐殖质的腐朽木加入 3 个 500 mL 的三角瓶中。加 500 mL 水,密闭,每天更换三角瓶内的水并测定其 COD 和挥发性脂肪酸(VFA)含量,考察腐朽木碳源释放规律。

1.3 碳源水解-反硝化效果研究

图 1 是试验装置示意。反应器为有机玻璃柱,柱内径 6 cm、柱高 50 cm,填充 3~5 cm 腐朽木 200 g(干重),加入腐殖质^[9,20]用含硝酸盐氮的水浸泡 1 周后开始连续进水。进水由配水池经蠕动泵从反应器底部打入反应器,试验进水由自来水加硝酸钾配置而成,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度控制在 30 mg/L, pH 值 7.0,室温 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,水力停留时间 12 h。

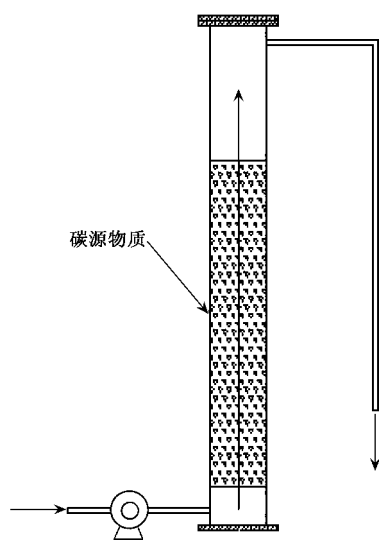


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic of a laboratory-scale experiment

1.4 分析方法

试验中 TN 测定方法为过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(DR 5000), $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为紫外分光光度法(DR 5000), $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法(DR

5000)^[21], COD 为微回流比色法(DRB200、DR 5000),用 GC(Agilent 6890A)分析 VFA 的成分,用扫描电镜(Quanta200)观察反应介质表面的微生物膜。

2 结果与讨论

2.1 碳源物质选择

不同物料的 COD 释放情况如图 2 所示。对于 3 种物料,前 2 d 水中的 COD 非常高,之后便基本保持稳定,主要是因为前 2 d 物料表面附着的小分子有机物大量溶出使得出水中 COD 浓度较高,2 d 后,本底有机物基本去除,3 种物料的出水 COD 大部分来自于纤维素类物质水解释放,COD 保持在基本稳定的浓度范围。

腐朽木、玉米芯和刨花 3 种物质平均每天溶出 COD 分别为 5.87、8.51、2.11 mg/(g·d),由此可知 COD 释放量:玉米芯 > 腐朽木 > 刨花。COD 释放量的差别主要是因为 3 种物料的成分和结构的差异所致。3 种物料的主要成分都是纤维素、半纤维素和木质素。比较而言玉米芯表面有一些比较容易降解的小分子化合物,这些物质很容易水解释放,因此释放 COD 量相对较大;腐朽木表面的部分小分子化合物已经被分解,释放的 COD 基本来自于对木质纤维素的降解,因此释放速率相对慢些;而刨花结构致密,表面光滑,比表面积小,不利于微生物的生长,因此 COD 释放量最低。

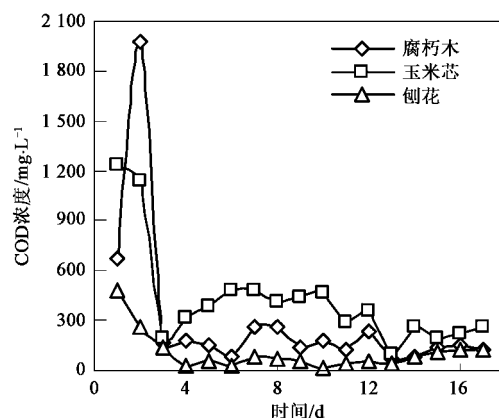


图 2 3 种物料 COD 释放规律

Fig. 2 COD release of three carbon source substrates

由以上分析可知,腐朽木可以持续稳定地释放 COD,且释放速率适中,因此选择腐朽木作为本试验的目标反硝化碳源,实现生物脱氮的目的。

2.2 腐朽木 COD 释放规律

未处理腐朽木表面附着有一定量的水解微生物,接种组由于投加腐殖质微生物量相对较多,而灭菌组则不含任何微生物.3种腐朽木 COD 释放情况如图 3 所示.

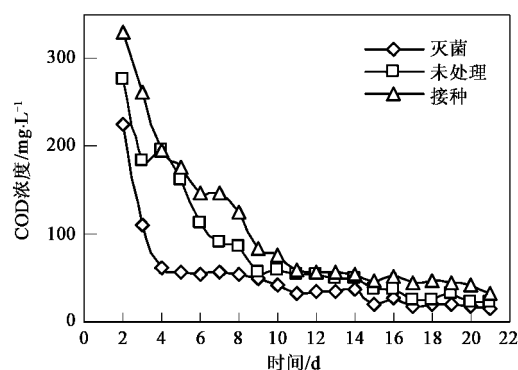


图3 腐朽木 COD 释放规律

Fig.3 COD release of rotten wood

可以看出在整个试验过程中3个试验组释放COD量差异很大,未处理组和接种组释放量一直高于灭菌组,最后3组COD浓度均保持在相对稳定值,接种腐殖质(48.07 mg/L) > 未处理(36.39 mg/L) > 经灭菌处理(20.70 mg/L),数据取第11~21 d的平均值.3组COD释放量前几天均表现出明显的下降趋势,之后保持相对平稳的释放速率.这是因为,前几天释放的COD主要是来自于腐朽木表面的一些小分子有机物,后期表面底物基本释放完全.灭菌组释放COD仅来自于腐朽木的物理溶出;未处理组和接种组腐朽木上均含有水解微生物,除物理溶出外,水解菌还可以释放出一部分COD;接种组的微生物量要多于未处理组,因此释放的COD最多.水解微生物的数量直接影响着碳源的释放情况,因此后期试验中均接种腐殖质.

分别取3个试验组中第7 d出水做VFA的气相色谱分析(图4).由图4可知VFA含量的变化趋势,接种腐殖质(61.13 mg/L) > 未处理(27.23 mg/L) > 经灭菌处理(14.81 mg/L),接种组VFA总量是灭菌组的5倍.从VFA的成分上看,3个试验组均以乙酸为主,灭菌组还含丙酸(1.11 mg/L),未处理组和接种腐殖质组还含有丙酸和正丁酸.接种组的乙酸含量是灭菌组的1.5倍,接种组的正丁酸含量(10.36 mg/L)是未处理组(2.28 mg/L)的5倍.

反硝化速率受碳源性质的影响,国外很多学者都认为生物脱氮中VFA作为反硝化碳源时比相应的甲醇、乙醇可获得更高的反硝化速率^[22~24];徐亚

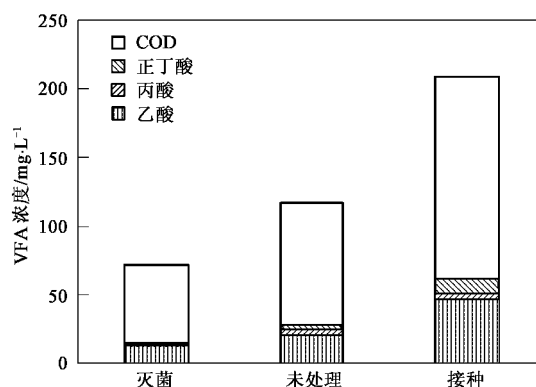


图4 腐朽木释放VFA含量

Fig.4 VFA release of rotten wood

同^[25]研究也表明VFA作为碳源时反硝化速率比相应的醇类高,而在VFA中乙酸作为碳源的反硝化速率最高,混合VFA碳源的反硝化速率比组成它的单一VFA的反硝化速率高.3个试验组结果比较可见,未处理组和接种组因为含有水解菌的存在释放的COD中短链脂肪酸的含量更高,种类更全;而接种腐殖质组因为微生物量较多,释放的碳源VFA总量最大,可知接种腐殖质组释放的COD作为碳源时可以获得更高的反硝化速率.这也证明了腐朽木作为反硝化碳源物质的可行性.

2.3 以腐朽木为碳源的水解-反硝化脱氮效果

图5是以腐朽木为碳源的水解-反硝化脱氮效果图.可以看出,反应器运行初期出水 NO_3^- -N浓度均保持在很低水平,平均去除率达到95%,最高去除率达到99.95%(第12 d),取得了很好的反硝化效果;3周后, NO_3^- -N浓度有所上升,去除率出现波动,但仍在80%以上;46 d后 NO_3^- -N出水浓度升高,去除率逐步下降,至试验结束时降至15%,在整个实验过程中没有出现 NO_2^- -N累积(<0.2 mg/L).

由于在整个试验过程中其他因素不变,因此可

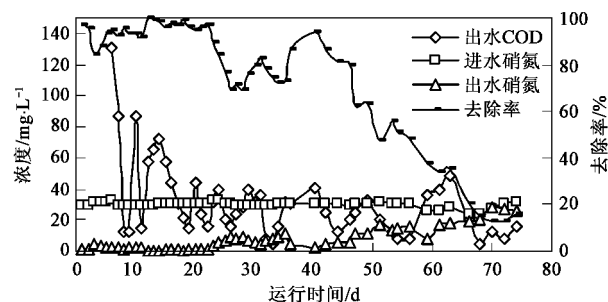


图5 以腐朽木为碳源的水解-反硝化反应器运行效果

Fig.5 Changes of wastewater according to time in hydrolysis-denitrifying reactor packed with rotten wood as carbon source

以认为碳源释放量是影响反硝化效果的主要因素, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率也就反映了碳源的释放情况. 由以上结果可知, 腐朽木在前 3 周内释放碳源速度很快, 之后释放减缓, 46 d 后释放碳源的能力下降, 逐渐不能满足反硝化需求, 需更换腐朽木. 整个运行过程中出水 COD 除前 5 d 适应期较高外, 其余均保持在 40 mg/L 以下, 没有出现碳源溢出现象. 这说明反应器内水解菌与反硝化菌构成了一个稳定体系, 使得碳源的释放与消耗实现平衡, 从而不会造成碳源过剩的现象.

对反应体系第 5 ~ 46 d 进出水指标做 COD 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的衡算, 如表 1. 因为在整个过程中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 均保持在一个很低的范围之内 ($< 0.2 \text{ mg/L}$), 因此衡算时, 忽略 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的积累. 实验过程中 COD 均来自于腐朽木的释放, 其中水解菌释放可占碳源总量的 44%; 反应体系平均每天处理 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 量为 59.75 mg, 平均去除率可达 88.62%, 平均去除每 mg $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 消耗 0.0728 g 腐朽木. 腐朽木在反应体系中一方面作为反应介质, 为微生物提供生长环境, 另一方面可以稳定的释放出碳源物质, 供异养微生物反硝化利用. 反应体系内部已经形成了一个水解菌与反硝化菌共存的微生物群落, 在群落的作用下系统最终实现水解-反硝化脱氮目标.

2.4 碳源表面的微生物检测

表 1 COD、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 衡算表 / $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$

Table 1 Account table of COD and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ / $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$

物理溶出	生物溶出	反硝化消耗	剩余	处理硝氮	剩余硝氮
138.00	108.39	166.10	80.29	59.75	8.44

取反应器中的腐朽木做扫描电镜, 进行微生物检测, 如图 6 所示. 可以看出腐朽木表面分布有大量的微生物, 以丝状菌和球菌为主, 此外还有杆菌、螺旋菌、梭型菌等.

试验中发生的反应主要有纤维素的水解反应和硝酸盐的反硝化反应, 所以腐朽木表面的微生物种类应该以纤维素水解菌、反硝化菌为主; 接种腐殖质中最重要的反硝化菌一般有芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、微球菌 (*Micrococcus*) 和假单胞菌属 (*Pseudomonas*), 因此电镜下观察到的球菌推测为反硝化菌, 而电镜中的丝状菌则推测为水解菌. 具体菌种需要进一步鉴定.

通过微生物电镜基本上可以认为在反应器内部已经形成了一个良好的水解菌和反硝化菌共存的生物群落, 这两类微生物已经成为反应器内部明显的优势菌群. 水解菌和反硝化菌以腐朽木为载体, 相互包缠, 附着生长. 水解菌通过水解作用释放出小分子碳源物质进入水中, 反硝化菌从水中吸收 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和碳源物质完成反硝化作用释放出 N_2 , 使水质得到净化.

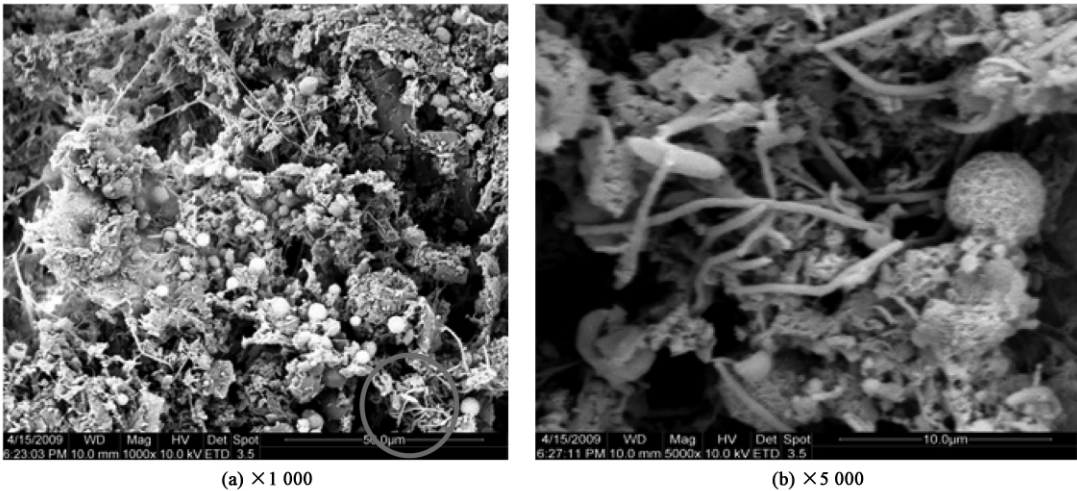


图 6 腐朽木表面扫描电镜
Fig. 6 SEM of rotten wood

3 结论

(1) 通过对玉米芯、腐朽木和刨花 3 种农业废弃物释放 COD 速率比较可知, 3 种物料均能持续释

放 COD, 释放速率: 玉米芯 [$8.51 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$] > 腐朽木 [$5.87 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$] > 刨花 [$2.11 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$], 选择释放速度适中的腐朽木为试验用碳源物质.

(2) 未处理、灭菌处理、接种腐殖质 3 试验组腐朽 COD 释放规律差别明显. 接种腐殖质组是灭菌组 COD 释放量的 2.3 倍. 对 3 个试验组第 7d 出水中 VFA 含量比较可知, 接种组 VFA 总量是灭菌组的 5 倍; 灭菌组中 VFA 仅含乙酸和丙酸, 未处理和接种组中还有正丁酸.

(3) 以腐朽木为碳源的水解-反硝化试验, 取得很好的效果. 进水 NO_3^- -N 浓度控制在 25 mg/L, pH 值 7.0, 室温 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 水力停留时间为 12 h 时, 硝酸盐去除率最高可以达到 99.95%. 反应可保持 80% 以上去除率稳定运行 46 d, 之后反硝化效果逐步下降, 需更换腐朽木.

(4) 从腐朽木为碳源的水解-反硝化反应器中取出的腐朽木进行扫描电镜观察, 发现腐朽木表面以丝状菌和球菌为主, 此外还有杆菌、螺旋菌、梭型菌等.

参考文献:

- [1] Alabdulla A. Nitrate concentrations in Riyadh, Saudi Arabia drinking water supplies [J]. Environ Monit Assess, 1997, 47 (3): 315-324.
- [2] Bouchard D C, Willams M K, Suranpalli R Y. Nitrate contamination of groundwater: Sources and potential health effects [J]. J Am Water Assoc, 1992, 84 (9): 85-90.
- [3] 赵新峰, 杨丽蓉, 施茜, 等. 东北海伦地区农村地下水硝酸盐氮污染特征及其影响因素分析 [J]. 环境科学, 2008, 29 (11): 2993-2998.
- [4] 张维理, 武淑霞, 冀宏杰, 等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 [J]. 中国农业科学, 2004, 37 (7): 1008-1017.
- [5] Fan A M, Steinberg V. Nitrate in drinking water: Methemoglobinemia and reproductive/developmental toxicity [J]. Toxicologist, 1995, 15 (1): 36.
- [6] 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 6-7.
- [7] Supe M, Heese H, MacKenzie D. An epidemiologic study of well-water nitrates in a group of South West African/Namibian Infants [J]. Water Res, 1981, 15 (11): 1265-1270.
- [8] Ovez B. Batch biological denitrification using *Arundo donax*, *Glycyrrhiza glabra*, and *Gracilaria verrucosa* as carbon source [J]. Process Biochem, 2006, 41 (6): 1289-1295.
- [9] Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, et al. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. Water Res, 2007, 41 (6): 1253-1262.
- [10] Soares M I M, Abeliovich A. Wheat straw as substrate for water denitrification [J]. Water Res, 1998, 32 (12): 3790-3794.
- [11] 王丽丽, 赵林, 林谭, 等. 不同碳源及其碳氮比对反硝化过程的影响 [J]. 环境保护科学, 2004, 30 (121): 15-18.
- [12] 刘玉环, 阮榕生, 蒋启海, 等. 木质纤维素及其组分转化木材胶黏剂的发展趋势 [J]. 世界林业研究, 2006, 19 (5): 49-53.
- [13] Boussaid F, Martin G, Morvan J. Denitrification in-situ of groundwater with solid carbon matter [J]. Environ Technol Lett, 1988, 9: 803-816.
- [14] Volokita M, Abeliovich A, Soares M I M. Denitrification of groundwater using cotton as energy source [J]. Water Sci Technol, 1996, 34 (1-2): 379-385.
- [15] Volokita M, Belkin S, Abeliovich A, et al. Biological denitrification of drinking water using newspaper [J]. Water Res, 1996, 30 (4): 965-971.
- [16] Schipper L A, Vojvodic-Vukovic M. Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust [J]. Ecol Eng, 2000, 14 (3): 269-278.
- [17] 徐锁红, 施巍. 以稻壳为载体培养反硝化菌及硝酸盐氮的去除 [J]. 大连铁道学院学报, 2001, 22 (4): 98-101.
- [18] Saliling W J B, Westerman P W, Losordo T M. Wood chips and wheat straw as alternative biofilter media for denitrification reactors treating aquaculture and other wastewaters with high nitrate concentrations [J]. Aquacult Eng, 2007, 37 (3): 223-233.
- [19] 刘江霞, 罗泽娇. 地下水有氧反硝化的固态有机碳源选择研究 [J]. 生态环境, 2008, 17 (1): 41-46.
- [20] 金赞芳, 陈英旭, 小仓纪雄. 以纸为碳源去除地下水硝酸盐的研究 [J]. 应用生态学报, 2004, 15 (12): 2359-2363.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 211-268.
- [22] Lewandoski Z. Biological denitrification in the presence of cyanide [J]. Water Res, 1984, 18 (3): 289-297.
- [23] Elefsiniotis P, Wareham D G, Smith M O. Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification [J]. J Biotechnol, 2004, 114 (3): 289-297.
- [24] Constantine H, Fick M. Influence of C-sources on the denitrification rate of a high-Nitrate concentrated industrial wastewater [J]. Water Res, 1997, 31 (3): 583-589.
- [25] 徐亚同. 不同碳源对生物反硝化的影响 [J]. 环境科学, 1994, 15 (2): 29-32.